

# Al-Li 合金时效-回归-再时效析出 $\delta'$ 相的行为

柴志刚<sup>1)B)</sup> 孟繁玲<sup>1)</sup> 邹 青<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 吉林大学材料科学研究所, 长春 130023)

<sup>2)</sup> 吉林大学机械学院, 长春 130025)

<sup>3)</sup> 空军长春飞行学院, 长春 130022)

(2001 年 1 月 1 日收到)

应用小角 X 射线散射技术研究二元 Al-Li (Li 的质量分数为 2.70%) 合金时效-回归-再时效析出  $\delta'$  相的行为. 发现再时效 8h 析出的  $\delta'$  相与基体之间存在明显的过渡界面层, 再时效 16h 以后过渡界面层消失. 表明  $\delta'$  相粒子的长大首先是吞噬过渡界面层长大, 然后是互相吞并长大.

关键词: Al-Li 合金, 时效-回归-再时效, 过渡界面层

PACC: 8130M, 6110F

## 1 引 言

由于 Al-Li 合金回火析出相( $\delta'$ )的相变过程较复杂, 所以人们一直在从事这方面的理论研究. 早期的研究<sup>[1]</sup>认为  $\delta'$  相具有  $L1_2$  结构, 是有序的, 并且因  $\delta'$  相的形成而引起的结构应变只有 0.18%. 这些研究表明  $\delta'$  相与基体之间存在共格关系,  $\delta'$  相粒子呈球形. 近期研究结果<sup>[2]</sup>发现  $\delta'$  相析出之前形成的前期结构可以用协调有序及 Spinodal 分解来解释. 我们近期对  $\delta'$  相相界特征的研究结果<sup>[3-5]</sup>也表明  $\delta'$  相的析出长大可以用 Spinodal 分解来解释.

时效-回归-再时效(aging-retrogression-reaging)是 Cima<sup>[6]</sup>针对美国 7000 系列铝合金而提出的一种既可以提高应力腐蚀断裂性能、又能保持材料强度的热处理专利技术, 这种处理简称 RRA 处理. 研究铝锂合金经 RRA 处理后的  $\delta'$  相析出行为, 有助于掌握 RRA 处理工艺在铝-锂合金方面的应用.

## 2 实 验

纯度为 99.9% 的二元 Al-Li (Li 的质量分数为 2.70%) 合金冷轧成 1mm 厚薄板, 将冷轧薄板切割成长 40mm 宽 10mm 的样条后放入温度为 530℃ 的盐浴中固溶处理 20min, 固溶处理后立即于冰水中淬火. 淬火后的样品在 190℃ 的硅油炉中时效 24h, 然后在 330℃ 的盐浴中进行 15min 的回归处理, 最后

在 190℃ 的硅油炉中分别进行 8, 16, 32h 再时效处理.

将再时效处理后的样品机械减薄成 0.1mm 厚薄片, 以便进行小角 X 射线散射分析. 小角 X 射线散射实验在 D/max-rA 衍射仪上进行, 使用长狭缝准直系统, 狭缝宽为 0.08, 0.06 和 0.09mm, 计数管接收狭缝宽为 0.1mm, CuK $\alpha$  辐射, Ni 滤片, 管流为 150mA, 管压为 50kV, 步进扫描范围为 0.1°—1.5°, 步长为 0.02°, 每步为 10s, 散射强度扣除背底.

## 3 实验结果

图 1 为 Al-2.70% Li 合金样品再时效不同时间的  $s^3 I(s)$ - $s$  关系曲线. 这里  $s = 2\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  为散射角,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $I(s)$  为用长狭缝准直系统获得的散射强度. 从图 1 可以看到再回火 8h 样品的散射强度在高角部分呈现负斜率偏离而不满足 Porod 定律<sup>[7]</sup>:

$$\lim_{s \rightarrow \text{大值}} [s^3 I(s)] = K'_p, \quad (1)$$

这里  $K'_p$  为 Porod 常数. (1) 式成立时表明散射粒子有明锐的界面. Porod 定律对于单散系、稠密粒子系和任意系都成立.

根据 Ruland<sup>[8]</sup>及 Koberstein<sup>[9]</sup>的阐述, 当粒子的散射强度不满足 Porod 定律时, 表明散射粒子与基体之间没有明显的相边界, 即两相之间存在一定宽度的两相间过渡区, 在这个区域内溶质原子的原子百分含量逐渐变化, 同时电子密度亦随着改变, 这

个过渡区域即为过渡界面层. 因此我们认为再回火 8h 样品析出的  $\delta'$  相粒子与基体之间存在 Li 原子百分含量逐渐变化的过渡界面层. 采用文献 [3—5] 中使用的方法, 求得这个过渡界面层的厚度为 2.78nm.

从图 1 还可以看到再回火 16 和 32h 样品的散射强度满足 Porod 定律. 这一现象说明  $\delta'$  相粒子周围存在的过渡界面层随再回火时间的增加而消失, 此时 Porod 常数分别为 0.0067 和 0.0058nm<sup>-3</sup>.

Porod 常数 ( $K'_p$ ) 与粒子—基体两相间的比内表面 ( $S_p$ ) 相联系<sup>[10,11]</sup>:

$$S_p = 8\pi K'_p [I_e(\Delta\rho)^2 V], \quad (2)$$

这里  $I_e$  为一个电子的散射强度,  $\Delta\rho$  为粒子与周围基体的电子密度差,  $V$  为 X 射线照射的样品体积, 在实验条件不变时 [ $I_e(\Delta\rho)^2 V$ ] 为一个常数. 由 (2) 式可见,  $K'_p$  的大小反映比内表面的大小. 显然

$$\begin{aligned} S_{p16h} : S_{p32h} &= K'_{p16h} : K'_{p32h} \\ &= 0.0067 : 0.0058 = 1 : 0.87. \end{aligned}$$

上述结果表明  $\delta'$  相粒子与基体之间形成明锐界面后, 随再时效时间的延长, 比内表面减小.

另外, 从图 1 及文献 [4,5] 可以看到, 经过 RRA 处理的实验样品再时效 16h 后即出现  $\delta'$  相粒子与基体之间过渡界面层的消失现象, 而未经回归-再时效处理的 8090 和 1420 Al-Li 合金则需要 95 和 100h 时效处理才出现这种现象, 它们在时间上相差很大.

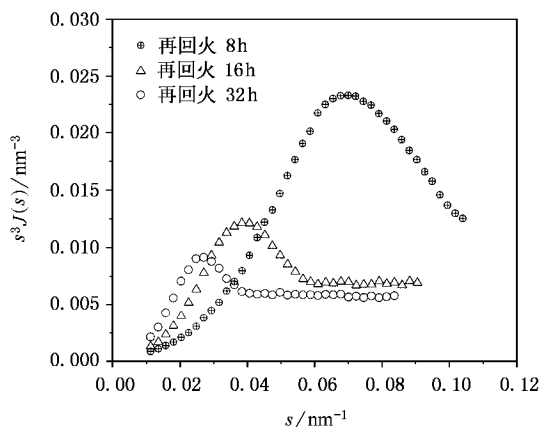


图 1 Al-2.70%Li 合金 463K 再回火 8, 16, 32h 的  $s^3 J(s)$ - $s$  关系曲线

图 2 为实验样品再时效不同时间的  $\ln J(h)$ - $h^2$  关系曲线, 即 Guinier 曲线. 根据 Guinier 定律<sup>[10]</sup>,

$$J(h) = J_e N n^2 \exp\left(-\frac{h^2 R_G^2}{3}\right), \quad (3)$$

这里  $J(h)$  为散射强度,  $J_e$  为一个电子的散射强度,  $N$  为粒子数,  $n$  为一个粒子中的电子数,  $R_G$  为回转半径,  $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta = \epsilon/2$ ,  $\epsilon$  为散射角,  $\lambda$  为 X 射线波长, 可以确定  $\delta'$  相粒子的回转半径.

图 2 中再时效 8h 的 Guinier 曲线在低角及高角范围内满足很好的一段直线关系, 表明  $\delta'$  相粒子的大小均匀, 通过其斜率求得回转半径为 4.95nm. 该数值表征的是  $\delta'$  相粒子及其过渡界面层共同的回转半径, 而 Guinier 曲线低角部分的“平台”则是由过渡界面层引起. 再时效 16 和 32h 的 Guinier 曲线低角部分的“平台”已消失, 而曲线在低角和高角部分分别满足不同的直线关系, 表明此时  $\delta'$  相粒子的大小不均匀. 如图 3 所示, 可以通过不同的斜率求得大小粒子的回转半径. 再时效 16h 析出的大小  $\delta'$  相粒子回转半径分别为 8.61 和 4.09nm. 再时效 32h 析出的大小  $\delta'$  相粒子回转半径分别为 11.58 和 5.15nm.

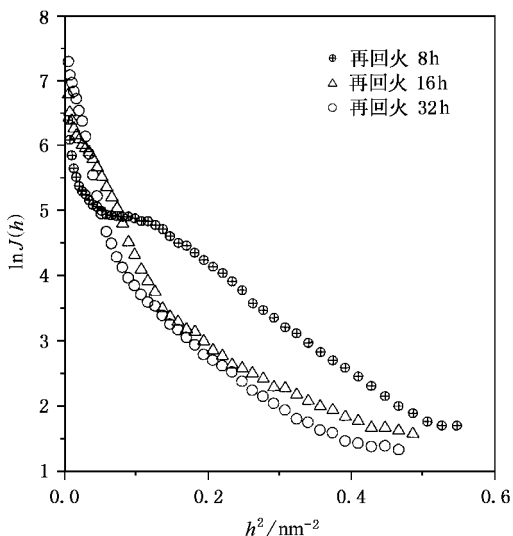


图 2 Al-2.70%Li 合金 463K 再回火 8, 16, 32h 的  $\ln J(h)$ - $h^2$  关系曲线

## 4 结果与讨论

Al-2.70%Li 合金样品再时效 8h 析出的  $\delta'$  相粒子与基体之间存在过渡界面层, 表明  $\delta'$  相粒子是通过调幅分解形成的. 根据 Cahn<sup>[12]</sup> 的调幅分解理论, 本文认为  $\delta'$  相粒子的析出、长大过程可能是: (1) Li 原子通过偏聚而形成原子浓度连续变化的富 Li 区和贫 Li 区, 当富 Li 区的 Li 原子达到 Al<sub>3</sub>Li 的原子配比并占据 L1<sub>2</sub> 有序结构位置时, 便形成了  $\delta'$  相粒

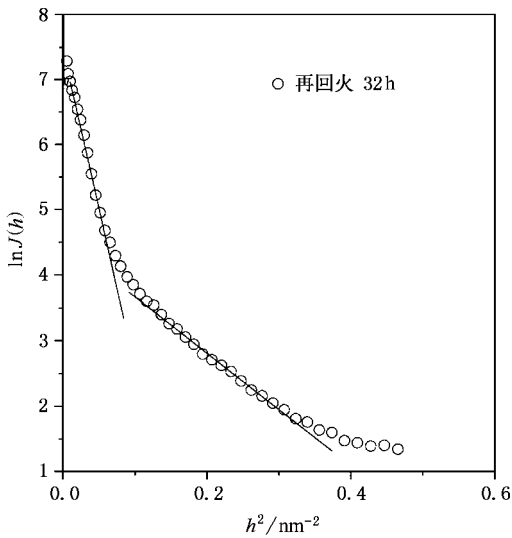


图3 Al-2.70%Li 合金 463K 再回火 32h 的  $\ln(J(h))$ - $h^2$  关系曲线

子,而  $\delta'$  相粒子周围则存在 Li 原子浓度连续变化的过渡区,即过渡界面层。在  $\delta'$  相粒子长大过程中,  $\delta'$  相粒子首先要吞并其周围的过渡界面层,而与基体之间形成明锐界面,因而在图 1 中产生了界面层消失现象,伴随再时效时间的延长,形成明锐界面后的  $\delta'$  相粒子的继续长大就要靠  $\delta'$  相粒子之间的相互吞并来实现,因而出现了  $\delta'$  相粒子比内表面减小及再时效 16 和 32h Guinier 曲线表现出大小  $\delta'$  相粒子共存现象。

Al-2.70%Li 合金样品经过 RRA 处理析出的  $\delta'$  相在再时效过程中很快出现过渡界面层消失现象,其原因本文认为是 RRA 处理工艺引起的。在时效-

回归-再时效处理过程中,时效(24h)析出了具有过渡界面层的  $\delta'$  相粒子<sup>[3]</sup>;而在回归处理过程中,由于回归温度(330℃)远低于固溶温度(530℃),回归时间为 15min,所以回归处理仅使少量小尺寸的  $\delta'$  相粒子重新固溶,因此回归主要起到细化  $\delta'$  相粒子及提供更多富 Li 区的作用;再时效过程中,回归处理产生的富 Li 区及再时效时形成的新富 Li 区析出新的有过渡界面层的  $\delta'$  相粒子,因此再时效后的  $\delta'$  相粒子体积百分数要比时效时多,Meng<sup>[13]</sup>在研究 Al-Zn-Mg 合金的 RRA 处理时也注意到类似现象;由于样品的 Li 原子百分含量不变,所以大量的  $\delta'$  相粒子在长大过程中很快就完成吞噬过渡层长大而开始互相吞并长大,从而出现了过渡界面层很快消失现象。

## 5 结 论

1. 再时效 8h 析出的  $\delta'$  相粒子与基体之间存在过渡界面层,过渡界面层的厚度随再时效时间的延长而消失。这一现象说明  $\delta'$  相是通过调幅分解形成的。

2.  $\delta'$  相粒子与基体之间过渡界面层的消失及内表面的减小,表明  $\delta'$  相粒子的长大首先是吞噬过渡层长大,然后是互相吞并长大。

3.  $\delta'$  相粒子与基体之间过渡界面层消失得较快,表明再时效后  $\delta'$  相粒子的体积百分数比时效时多。

感谢日本千叶工业大学高桥恒夫教授提供的样品。感谢中国东北大学崔建忠教授在轧制样品中给予的帮助。

[1] B. Noble, G. E. Thompson, *Metal. Sci. J.*, **5**(1971), 114.  
 [2] B. Noble, A. J. Trowsdal, *Phil. Mag.*, **A71**(1995), 1345.  
 [3] Z. G. Chai, C. F. Meng, *J. Appl. Cryst.*, **31**(1998), 7.  
 [4] Z. G. Chai, Y. Xu, F. L. Meng, *Mater. Characterization*, **42**(1999), 27.  
 [5] F. L. Meng, Z. G. Chai, Y. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**(2000), 1837.  
 [6] B. M. Cina, U. S. Patent No. 3 856 584, Dec. 24(1974).  
 [7] G. Porod, *Kolloid-Z.*, **125**(1951), 83.

[8] W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **A**(1971), 70.  
 [9] J. T. Koberstein, B. Morra, R. S. Stein, *J. Appl. Cryst.*, **13**(1980), 34.  
 [10] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Ray*(Wiley, New York, 1955), p.25, 36.  
 [11] C. Meng, Y. Wang, *Scr. Metall. Mater.*, **24**(1990), 1521.  
 [12] J. W. Cahn, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242**(1968), 166.  
 [13] C. Meng, H. Long, Y. Zheng, *Metall. Mater. Trans.*, **28A**(1997), 2067.

# THE PRECIPITATION BEHAVIOR OF $\delta'$ PHASE IN Al-Li ALLOY TREATED BY AGING-RETROGRESSION-REAGING

CHAI ZHI-GANG<sup>1,b)</sup> MENG FAN-LING<sup>1)</sup> ZOU QING<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*(Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun 130023, China)*

<sup>2)</sup>*(Machine College, Jilin University, Changchun 130024, China)*

<sup>3)</sup>*(Air Force Flying College in Changchun, Changchun 130021, China)*

( Received 1 January 2001 )

## ABSTRACT

Small-angle X-ray scattering has been used to study the precipitation behavior of the  $\delta'$  phase in an Al-2.70mass% Li alloy treated by aging-retrogression-reaging. The results show that a transitional interfacial layer exists between the  $\delta'$  phase and the matrix in 8h reaging, but the transitional interfacial layer disappears in 16h reaging. This suggests that the  $\delta'$  phase particles are coarsened by "licking up" the transition interfacial layer before 16h reaging and swallow up each other after 16h reaging.

**Keywords :** Al-Li alloy, aging-retrogression-reaging, transition interfacial layer

**PACC :** 8130M, 6110F